

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-157303

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
B 6 0 C	1/00	B 6 0 C	1/00 A
C 0 8 K	3/04	C 0 8 K	3/04
	3/36		3/36
	5/36		5/36
	7/02		7/02

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-269878	(71)出願人	590002976 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリ ート 1144
(22)出願日	平成10年(1998) 9月24日	(72)発明者	ダニエル・ルーカス アメリカ合衆国オハイオ州44224, ストウ, ウォーターフォード・サークル 4733
(31)優先権主張番号	9 3 7 0 8 5	(74)代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
(32)優先日	1997年9月24日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アイストラクションのためのタイヤトレッド

(57)【要約】

【課題】 氷結している道路上での高められたけん引力を有するタイヤトレッドを提供する。

【解決手段】 本発明は、シリカで強化され、そしてトレッドのためのアイスけん引力を助けるように設計された1種以上の添加剤を含むゴムトレッドを有するタイヤに関する。そのような添加剤は(i)セルローズ繊維及び木材繊維から選択されるその表面上にヒドロキシシル基を有する少なくとも1種の有機繊維及び(ii)その表面上にシラノール基を有する、小さな中空の球形セラミック粒子、の少なくとも1種から選択される。ゴムは、-30℃未満のT<sub>g</sub>を有し、かつ優勢な粒状強化材としてのシリカ並びに他の伝統的なゴムコンパウンド成分を含む、少なくとも1種またはそれ以上のジエンに基づく硫黄加硫性エラストマーを含む。特に、カップリング剤はタイヤトレッド組成物内において、シリカ及び前記添加剤をエラストマーにカップリングするために使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 約45〜約65の範囲内のショアA硬度のゴム組成物のトレッドを有することを特徴とする空気入りタイヤであって、該ゴム組成物がゴム100重量部あたり、(a)−30℃未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種のジエンに基づくエラストマー約95〜100phr、及びこれに応じて−30℃以上のガラス転移温度を有する少なくとも1種の追加のジエンに基づくエラストマー0〜約5phr、(b)(i)表面上にシラノール基を含む沈降シリカ及び(ii)カーボンブラックより成る群から選択される強化充填材約30〜約110phr、ここで強化充填材は前記シリカ約10〜約107phr及びカーボンブラック約3〜約20phrを含んで成り、(c)(i)セルロース繊維及び木材繊維より選択される表面上にヒドロキシル基を有する少なくとも1種の有機繊維、並びに(ii)表面上にシラノール基を有する、中空、球形のセラミック粒子、より選択される少なくとも1種の添加剤約2〜約30phr、並びに(d)前記シリカ及び前記セラミック粒子上のシラノール基並びに前記セルロース及び/または木材繊維上のヒドロキシル基と反応性の部分、並びに少なくとも1種の前記ジエンに基づくエラストマーと相互作用性の他の部分を有する少なくとも1種のカップリング剤を含んで成ることを特徴とする、前記の空気入りタイヤ。

【請求項2】 前記シリカが、約80〜約360平方メートル/gの範囲のBET表面積及び約150〜約350立方センチメートル/100gの範囲のDBP吸収値を有することを特徴とする、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項3】 前記トレッドのために、前記セルロース繊維が約5/1〜約200/1の範囲の平均アスペクト比、約50〜約5000ミクロンの範囲の平均長さを有することを特徴とする、請求項1または2に記載のタイヤ。

【請求項4】 前記トレッドのために、前記木材添加剤が、リグニンを含み、約2/1〜約50/1の範囲の平均アスペクト比及び約20〜約2500ミクロンの範囲の平均長さを有する繊維であることを特徴とする、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項5】 前記トレッドのために、前記添加剤が約30〜約500ミクロンの範囲の平均直径を有する球形で中空のセラミック粒子であり、そしてアルミノシリケート組成物のものであることを特徴とする、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項6】 前記トレッドのために、前記セルロース繊維が約5/1〜約200/1の範囲の平均アスペクト比、約50〜約5000ミクロンの範囲の平均長さを有し；前記木材繊維がリグニンを含み、約2/1〜約50/1の範囲の平均アスペクト比及び約20〜約2500ミクロンの範囲の平均長さを有し；そして前記球形で中空のセラミック粒子が約30〜約500ミクロンの範囲

の平均直径を有し、かつアルミノシリケート組成物のものであることを特徴とする、請求項1または2に記載のタイヤ。

【請求項7】 前記セルロース繊維が約90〜約100重量%純度のものであることを特徴とする、請求項6に記載の空気入りタイヤ。

【請求項8】 前記トレッドのために、前記セルロース繊維が約10/1〜約100/1の範囲の平均アスペクト比、約100〜約2000ミクロンの範囲の平均長さを有し；前記木材繊維がリグニンを含み、約3/1〜約20/1の範囲の平均アスペクト比及び約50〜約1500ミクロンの範囲の平均長さを有し；そして前記球形で中空のセラミック粒子が約30〜約150ミクロンの範囲の平均直径を有し、かつアルミノシリケート組成物のものであることを特徴とする、請求項1または2に記載のタイヤ。

【請求項9】 前記トレッドのために、−30℃未満のTgを有する前記ジエンに基づくエラストマーが、少なくとも92%のシス1,4-構造を含む高シス1,4-ポリブタジエン、約35〜約45%のシス1,4-構造を有する中シス1,4-ポリブタジエン、約40〜約70%のビニル1,2-含量を有する中ビニルポリブタジエン、シス1,4-ポリイソプレン、イソプレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソプレンコポリマー及びスチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーから選択される少なくとも1種のエラストマーであることを、それが−30℃未満のTgを有する限りにおいて特徴とする、請求項1〜8のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項10】 前記カップリング剤が、その硫黄橋内に約2〜約8個の結合硫黄原子を有するビスー(トリアルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドであり、カップリング剤のシリカ+前記添加剤に対する重量比が約1/8〜約1/20の範囲であることを特徴とする、請求項1〜9のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項11】 前記カップリング剤が、その硫黄橋内に約2〜約5個の結合硫黄原子を有するビスー(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドであることを特徴とする、請求項1〜10のいずれかに記載のタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ強化材を含み、そして1種またはそれ以上の、−30℃未満のガラス転移温度(Tg)を有するジエンに基づく硫黄加硫性エラストマー、並びにタイヤトレッドのためのアイストラクション(ice traction)を高めるように設計された少なくとも1種の添加剤、並びにシリカと添加剤をタイヤトレッドのエラストマーにカップリングするためのカップリング剤を含んで成るタイヤトレッドを有するタイ

ヤに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、いくつかのスカンジナビア諸国のいくつかの地域のような比較的厳しい長い冬があるいくつかの国において、氷結した道路上でのタイヤトレッドけん引力を高めるために、スパイクタイヤが比較的広く使用されている。しかし、スパイクタイヤ、すなわち金属鋏を含むタイヤトレッドの使用は道路への潜在的な損傷によって少なくとも部分的にいくらか制限されている。

【0003】長年、低いガラス転移温度 ( $T_g$ 's)、すなわち $-30^{\circ}\text{C}$ 未満のガラス転移温度を有するエラストマーを含んで成るトレッドゴム組成物を有する鋏打ちされていない冬用タイヤが使用されている。そのような低いガラス転移温度のエラストマーは典型的に、非常に低い周囲操作温度でトレッドゴム組成物の過剰な硬化を禁止するかまたは少なくとも減じるために使用されている。

【0004】また、冬の条件のために意図されたタイヤトレッドのために選択されたエラストマーのシリカ強化剤が使用されてきている。例えば米国特許第5,616,639号を参照されたい。

【0005】氷上のタイヤけん引力を改善するために設計された他の冬用トレッドゴム組成物は、低い $T_g$ ゴムの前述の使用、並びに低温においてトレッド組成物の硬さの一般的な減少を与えるように設計された低温可塑性の使用を含む。

【0006】しかし、ここで長期間氷結している道路上での高められたけん引力を有するタイヤトレッドを提供することがいまだに望まれると考えられる。

【0007】歴史的に、シリカカップリング剤と組み合わせられた実質的な量のシリカ強化材がときどき、ゴムタイヤトレッド中の種々のゴムブレンドのための第一のまたは優勢な強化材として使用されてきている。例えば、米国特許第4,519,430、5,066,721、5,227,425及び5,616,639号を参照されたい。シリカをエラストマーにカップリングすることによるゴム組成物の強化を達成するための種々のカップリング剤の使用は周知である。しかし、ここでそのようなシリカ/カップリング剤での強化がしばしば、それら自体ではタイヤトレッドのためのアイストラクションを適切に高めるために完全に十分ではないと考えられる。

【0008】タイヤトレッドゴム組成物内の切断の広がり減じるために大量の土を動かすための大型機械のタイヤトレッド内に使用するためのセルロース繊維が以前に示唆されていること、並びにレゾルシノール/ホルムアルデヒド型結合系がそのような繊維をタイヤトレッドゴム組成物コンパウンドの樹脂ネットワークに結合するためにときどき使用されてきていることが理解されるが、ここでそのようなトレッド組成物のためのアイスト

ラクションの問題は扱われていない。

【0009】本発明の説明において、用語「ゴム」及び「エラストマー」はここで使用する場合、他に規定されていない限り交換可能に使用される。用語のゴム「組成物」及び「コンパウンド」はここで使用する場合は他に規定されていない限り、一般的に1種または数種のゴムが種々の成分または物質とブレンドまたは混合された組成物を意味する。用語「配合成分」はここで使用する場合、他に規定しない限り一般的にゴム組成物またはコンパウンドを調製するために使用される成分を意味する。そのような用語はゴム混合及び配合技術における当業者に周知である。

【0010】用語「phr」は、ここで使用する場合、通常のアラクティスに従い、ゴム100重量部あたりのそれぞれの物質の重量部を意味する。

【0011】ゴムまたはゴムコンパウンドの $T_g$ はここで使用する場合、他に規定されていない限り、例えば $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度での示差走査熱量法によって通常決定され得るガラス転移温度を意味する。そのような $T_g$ の決定はそのような技術における当業者に周知であると理解される。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に従い、約45〜約65、好ましくは約50〜約60の範囲内のショアA硬度を特徴とするゴム組成物のトレッドを有する空気入りタイヤであって、該ゴム組成物がゴム100重量部あたり、(a)  $-30^{\circ}\text{C}$ 未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種のジエンに基づくエラストマー約95〜100phr、及びこれに応じて $-30^{\circ}\text{C}$ 以上、典型的には $-30^{\circ}\text{C}$ 〜 $-10^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有する少なくとも1種のジエンに基づくエラストマー0〜約5phr、(b) (i) 表面上にシラノール基を含む沈降シリカ及び(ii) カーボンブラックより成る群から選択される強化充填材約30〜約110phr、替わりに約50〜約100phr、ここで強化充填材は前記シリカ約10〜約107phr、替わりに約30〜約97phr及びカーボンブラック約3〜約20phrを含んで成り、(c) (i) セルロース繊維及び木材繊維より選択される表面上にヒドロキシル基を有する少なくとも1種の有機繊維、並びに(ii) 表面上にシラノール基を有する、中空、球形のセラミック粒子、より選択される少なくとも1種の添加剤約2〜約30phr、替わりに約5〜約25phr、並びに(d) 前記シリカ及び前記セラミック粒子上のシラノール基並びに前記セルロース及び/または木材繊維上のヒドロキシル基と反応性の部分、並びに少なくとも1種の前記ジエンに基づくエラストマーと相互作用性の他の部分を有する少なくとも1種のカップリング剤を含んで成る、前記の空気入りタイヤが提供される。

【0013】実際に、前記カップリング剤のシリカ+前

記添加剤に対する重量比約1/8〜約1/20が使用されることが通常望ましいが、そのような比は、使用のために選択される添加剤及びそれらの表面上のシラノールまたはヒドロキシル基の濃度またはほかの方法で反応に利用できるものにある程度依存して、場合によってかなり変化し得る。

【0014】実際に、タイヤトレッドゴム組成物がその硫黄硬化条件において、アイストラクションを高めるために記載した範囲内のショアA硬度を有することが必要である。ショアA硬度はほぼ室温（すなわち約23℃）で決定されることが認識されるが、むしろ低い範囲のショアA硬度値が望まれ、これは比較的より柔軟な、加硫されたトレッドゴム組成物の指標である。ショアA硬度値の決定はそのような技術における当業者に周知である。

【0015】本発明の一面において、有機繊維はセルロース繊維であることができる。他の面において、有機繊維はセルロース繊維の形態である木材繊維であることができ、これはリグニンをも含む。本発明の記述において、用語「セルロース繊維」とは、たとえ木材繊維がセルロース繊維の比較的不純な形態であり、物理的により小さいアスペクト比特性を有するとしても、「木材繊維」を除外することを意図する。

【0016】さらに他の面において、実質的に球形の中空の粒子が、アルミノシリケートガラス組成物のものとして企図される。

【0017】本発明の目的のために、セルロース繊維は望ましくは約50〜約5000ミクロン、好ましくは約100〜約2000ミクロンの平均繊維長さ、約5/1〜約200/1、好ましくは約10/1〜約100/1の平均アスペクト比（長さ対直径の比）を有する。本発明の目的のための木材繊維はセルロース繊維よりも実質的にずんぐりとした、約2/1〜約50/1、好ましくは約3/1〜約20/1の平均アスペクト比、及び約20〜約2500、好ましくは約50〜約1500ミクロンの平均繊維長さを有する。

【0018】中空のセラミック粒子は望ましくは約30〜約500、好ましくは約30〜約150ミクロンの平均直径を有する。

【0019】タイヤトレッドゴム組成物における粒状の沈降シリカ及び前記添加剤の組み合わせは、そのような物質の低Tgのエラストマーへのカップリング剤による化学結合と共に、新規であり、そして過去のプラクティスからの有意な新発展である。実際に、タイヤトレッドのための特徴の組み合わせはタイヤトレッドのためのアイストラクションを高めるために設計された本発明の重要な一面であると考えられる。

【0020】例えば、アルコキシシランに基づくカップリング剤のシラン単位は、ゴム組成物の熱機械的混合の間に、セルロースまたは木材繊維の表面上のヒドロキシル基あるいは中空の球形セラミック粒子のシラノール

基、並びにシリカ粒子の表面上のシラノール基と反応し、一方配合成分がゴムと混合されることが考えられる。

【0021】ここで、カップリング剤の追加の部分、例えばカップリング剤中に含まれるポリスルフィド橋は、ゴム組成物の加工及び硬化の間にジエンに基づくエラストマーと反応し、それによってシリカと前記繊維及び／またはセラミック粒子をトレッドコンパウンドのゴム組成物のエラストマーにカップリングすると考えられる。

【0022】シリカ粒子のためのそのようなカップリング反応はタイヤトレッドにおいて使用するためのゴム組成物の有効な強化のために重要であることが既知である。

【0023】本発明において、前記繊維及び／またはセラミック粒子との間の前述のカップリング反応は、場合に応じて、タイヤトレッドゴム組成物中のそのような添加剤を化学的に固定及び結合することに資することによってタイヤトレッドのアイストラクションを高めるために重要であると考えられる。

【0024】本発明のプラクティス及び一面において、前記球形粒子及び繊維質添加剤が、氷と接触するタイヤトレッドの有効な表面を、例えば道路表面のタイヤトレッドの摩擦がゴムを磨耗させ部分的に前記組み込まれた添加剤を部分的に曝露させ、そのような添加剤の無い平滑なタイヤトレッドの表面に比べてタイヤトレッドの表面の増加を生じることによって、増すことによって働くと考えられる。道路上をタイヤを走行させた後に、タイヤトレッド表面の視覚的観察は、場合によって、部分的に曝露された表面内にいくらか固定された多数の繊維及び／または球形の粒子を示し得る。球形の粒子はタイヤが道路上を走行するときに道路表面に対してすり減るので、粒子の一部はその球形の形が変形または割れあるいは他の様式で壊れることがあり、その結果それらは使用の間に球形のままではないことが認識される。しかし、そのような粒子はそれでもここで球形粒子と呼ばれ得る。さらに、そのような繊維またはセラミック粒子が道路上でのタイヤの摩擦によって除去されたとき、タイヤの曝露された表面は、タイヤトレッドゴム組成物内に含まれるそのような添加剤の無いタイヤトレッドのものよりも有意に粗い。より粗いトレッドの表面が、平滑に磨耗した伝統的なトレッド表面よりも氷と接触するためのより大きい表面積を有することは極めて明らかである。このことが、いかにして氷結道路のけん引力がタイヤトレッドのために得られ得るかについての仮説である。

【0025】本発明のプラクティスにおいて、タイヤトレッドゴム組成物のためのエラストマーが−30℃未満のTgを有することが重要であると考えられる。エラストマーを−30℃未満のTgを有するものに限定する目的は、非常に低い周囲温度の操作条件において過剰なト

レッドゴム組成物が硬くなるのを禁止または避けることである。

【0026】本発明において使用するための代表的なエラストマーは、それが $-30^{\circ}\text{C}$ 未満の $T_g$ を有する限りにおいて、例えば少なくとも92%のシス1, 4-構造を含む高シス1, 4-ポリブタジエン、約35~約45% (通常は42%) のシス1, 4-構造を有する中シス1, 4-ポリブタジエン、約40~約70%のビニル1, 2-含量及び約 $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $-60^{\circ}\text{C}$ の範囲の $T_g$ を有する中ビニルポリブタジエン、天然ゴムであり得るシス1, 4-ポリイソプレン、イソプレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソプレンコポリマー及びスチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーを含む。1種以上のそのようなエラストマーは $-30^{\circ}\text{C}$ またはそれ以上の $T_g$ を示す種類のもを有し得るが、 $-30^{\circ}\text{C}$ 未満の $T_g$ を有する種類のエラストマーだけを選択することが本発明の重要な一面である。従って、3, 4-ポリイソプレン、少なくとも40%のスチレン誘導単位を含む、乳化重合で製造されたスチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー、及び70%より多い1, 2-ビニル基を含む高ビニルポリブタジエンエラストマーのようなエラストマー種はそのようなエラストマー種の $T_g$ が $-30^{\circ}\text{C}$ 以上である範囲では本発明のためのタイヤトレッドにおける使用から除外されることが意図される。

【0027】 $-30^{\circ}\text{C}$ 未満の $T_g$ のみを含むエラストマーが規定されているが、本発明のプラクティスにおいて、約5重量%までの他のエラストマー (上に列挙されるエラストマーを含む)、そのうちのいくつかが $-30^{\circ}\text{C}$ 以上の $T_g$ を有し得るものがゴム組成物中に含まれ得るが、これは本発明のための好ましいゴム組成物ではない。

【0028】本発明の目的のためのセルロース繊維は、化学的に精製された製品、従って木材繊維と区別されることが意図される。化学的にセルロースの形態であり得る木材繊維は一般にそれほど高度に精製されておらず、前に議論したように、それらがリグニン及びそのような技術における当業者に周知の他の有機物質をも含むという意味において、比較的純なセルロース繊維である。セルロース繊維は種々の方法、例えば木材または木材チップを磨り潰すかまたはハンマーミルで粉碎して、繊維質の木材パルプを得て、続いて木材パルプを化学的に精製して本質的に繊維質でリグニンが除去されたパルプを生成するような方法によって製造し得る。セルロース繊維の代表的な例はときどき、例えばリーフウッドセルロース、軟木及び硬木セルロースのようなそれらの原料に従って呼ばれる。

【0029】上に提示した木材及びセルロース繊維の記述は単に、例示的であることを意味し、他の方法で限定することを意図するものではない。

【0030】セルロース繊維は約90%~100%の純度を有し得る。木材繊維はここでそれらがリグニン並びに他の有機物質をセルロース以外に含むという意味でセルロース繊維のいくぶん純度の低い種類のものであるとみなされることが認識される。

【0031】種々のセルロース繊維は、例えばRettenmaier社からの種々の等級のArbocel (登録商標)、その例は例えばArbocel B400のようなものであることができる。種々の木材繊維は、例えばRettenmaier社からの種々の等級のLignocel (登録商標)、その例は例えばLignocel HB120のようなものであることができる。

【0032】中空の、実質的に球形のセラミック粒子はアルミノシリケートガラス組成物を含む。そのような粒子の代表的な例は、ときどき"cenosphere"と呼ばれるセラミック微小球である。そのような材料は例えば、英国のFiltel Ltd社からの種々の等級のTecfil、その例は例えばTecfil T85LD及びTecfil 125として得られる。

【0033】本発明において使用するための中空の球形セラミック粒子は、前に議論したように、約30~約500ミクロン、好ましくは約30~約150ミクロンの平均粒子サイズを有することを特徴とする。中空の球形粒子の壁厚は変化し得、これは約0.7~約1.1の範囲のみかけ比重につながり得る。

【0034】シリカとジエンに基づくエラストマーとをカップリングする際に使用するために教示される多数のカップリング剤が、本発明のプラクティスにおいて、シリカと前記添加剤の両方をタイヤトレッドゴム組成物のジエンに基づくエラストマーにカップリングするために使用し得る。例えば、上に列挙された特許中に記載される、例えば約2~8、通常は平均約2~約5の硫黄原子を硫黄橋内に有するビス(トリアルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドのような、ポリスルフィド橋を含む、種々のアルコキシシランに基づくカップリング剤が使用でき、これらにおいてアルキル基は、例えばメチル、エチル及びプロピル基から選択でき、アルコキシ基は好ましくはメトキシ及びエトキシ基から選択される。代表的な例はビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドであり得る。

【0035】ゴム配合用途において使用される、通常採用されるケイ質顔料で、熱分解法シリカ及び沈降ケイ質顔料を本発明におけるシリカとして使用し得るが、沈降シリカが好ましい。

【0036】本発明において好ましくは使用されるケイ質顔料は、例えばケイ酸ナトリウムのような可溶性シリケートの酸性化によって得られるもののような沈降シリカである。

【0037】ケイ質顔料(シリカ)は、例えば50~1

0000オングストローム、好ましくは50~400オングストロームの範囲の極限粒子サイズを有することができる。窒素ガスを使用して測定される顔料のBET表面積は、1gあたり約80~約300平方メートルの範囲であるが、さらに普通には1gあたり約100~約200平方メートルの範囲であり、あるいは多分1gあたり約360平方メートルまででさえある。表面積測定のBET法はJournal of the American Chemical Society、第60巻、304頁(1930年)に記述されている。

【0038】シリカは、典型的に100gあたり約150~約350、そして通常は約200~約300立法センチメートルの範囲のジブチルフタレート(DBP)吸収値を有し得る。

【0039】シリカは電子顕微鏡によって決定される、例えば0.01~0.05ミクロンの範囲の平均極限粒子サイズを有し得るが、シリカ粒子はサイズにおいてより小さくてもよい。

【0040】種々の商業的に入手できるシリカが本発明における使用のために考慮でき、例えばここでの例のためだけであって限定されないが、Hi-Silの商品名の210、243等の名称でPPGインダストリーズから商業的に入手できるシリカ；例えばZeosil 1165MPのようなRhône-Poulencから入手できるシリカ；並びにDegussa AGから例えばVN2、VN3、BV 3370GRの名称で入手できるシリカ、並びにJ. M. Huber社からの例えばHubersil 8745のようなシリカがある。

【0041】トレッドゴムのゴム組成物が、種々の通常使用されている添加物質、例えば硫黄、活性剤、遅延剤及び促進剤のような硬化助剤、油のような加工添加剤、粘着付与樹脂を含む樹脂、可塑剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤及びオゾン亀裂防止剤、しゃく解剤及び例えばシリカとカーボンブラックのミックスのような強化充填材と種々の硫黄加硫性成分ゴムとを混合するような、ゴム配合技術において一般に既知の方法によって配合されることは、本技術の当業者によって容易に理解される。本技術の当業者に既知のように、硫黄加硫性及び硫黄加硫されたコンパウンドまたはトレッドコンパウンドの意図される用途に依存して、上述の添加剤は選択され、そして慣用の量で通常使用される。

【0042】本発明のためのカーボンブラック及びシリカの典型的な添加は、前述した。種々のカーボンブラック、特にゴム強化ブラックが使用され得る。例えば、そのような例は限定される意図ではないが、ASTM名称、タイプN-299、N-234、N-220、N-134、N-115及びN-110のものである。カーボンブラックのタイプの選択は、十分に、タイヤトレッドのための意図される使用、目的及び特性にいくらか依存してタイヤトレッドのためのゴム配合における当業者

による最適化の範囲内である。もし使用されるのであれば、粘着付与樹脂の典型的な量は約0.5~約10phr、通常約1~約5phrを構成する。加工助剤の典型的な量は約1~約80phrを構成し得る。そのような加工助剤は例えば芳香族、ナフテン系、及び/またはパラフィン系加工油または可塑剤、または中程度分子量のポリエステルを含み得る。抗酸化剤の典型的な量は約1~約5phrを構成する。代表的な抗酸化剤は、例えばジフェニル-p-フェニレンジアミン及びThe Vanderbilt Rubber Handbook (1978)の344~346頁に開示されるような他のものであることができる。オゾン亀裂防止剤の典型的な量は約1~5phrを構成する。もし使用されるのであれば、ステアリン酸を含むことができる脂肪酸の典型的な量は約0.5~約4phrを構成する。酸化亜鉛の典型的な量は約2~約5phrを構成する。ワックスの典型的な量は約1~約5phrを構成する。しばしばミクロクリスタリンワックスが使用される。しゃく解剤の典型的な量は約0.1~約1phrを構成する。典型的なしゃく解剤は例えばペンタクロロチオフェノール及びジベンザミドジフェニルジスルフィドであることができる。抗酸化剤は、例えばパラ-フェニレンジアミン及び/またはジヒドロトリメチルキノリン型のものであり得る。

【0043】加硫は硫黄加硫剤の存在下に実施される。適切な硫黄加硫剤の例は元素硫黄(遊離硫黄)または硫黄付与加硫剤、例えばアミンジスルフィド、高分子ポリスルフィドまたは硫黄オレフィン付加物を含む。好ましくは、硫黄加硫剤は元素硫黄である。本技術の当業者に既知のように、硫黄加硫剤は約0.5~約4phrの範囲の量で使用されるが、約1~約2.5phrの範囲が好ましい。

【0044】促進剤が加硫に必要な時間及び/または温度を制御するために、及び加硫物の特性を改善するために使用される。遅延剤も加硫の開始を制御するために使用される。

【0045】一態様において、単一の促進剤系、すなわち一次促進剤が使用できる。慣用的にそして好ましくは、一次促進剤は約0.5~約4phr、好ましくは約0.8~約2.5phrの範囲の全量で使用される。他の態様において、一次及び/または二次促進剤の組み合わせが加硫物の特性を活性化しそして改善するために使用され、二次促進剤は約0.05~約3phrの量で使用される。本発明において使用し得る適切なタイプの促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類及びキサンテート類である。好ましくは一次促進剤はスルフェンアミドである。もし二次促進剤が使用されるのであれば、二次促進剤は好ましくはグアニジン、ジチオカルバメートまたはチウ



ラム化合物である。

【0046】種々の配合成分の選択及び量は、それらがこの記述中の他の部分で特に強調され得る場合を除き、本発明の目的のために重要であると考えられず、そして望まれるタイヤトレッド特性のために適切であるとみなされるように、従業者によって調節または修飾され得る。

【0047】タイヤは、そのような技術における当業者に容易に明らかな種々の方法及び代表的な例において説明するゴムコンパウンドによって、構築され、付形され、成形されそして硬化される。部数及び百分率は他に示さない限り重量による。

【0048】以下の実施例において、ゴム組成物は表1、2及び3に示される物質で調製された。これらの物質についての表における値は「phr」によって示され、これはほとんどの部分について、値は最も近い整数の部分に丸められた。

【0049】ゴム組成物またはコンパウンドの物理的特性も表1、2及び3に与えられる。そのような特性は、その300%モジュラスによって反映されるコンパウンドの剛性、並びにそのショアA硬度によって反映されるコンパウンドの硬度を含む。そのような特性はそのような技術の当業者に周知である。

【0050】氷上の加速及びブレーキングに関するタイヤの性能も表1、2及び3に反映され、標準化された値として与えられる。100を超える比較値は改善されたタイヤ性能を示す。人工または天然の氷上でのアイス加速値は、設定された一つの速度から一定のそれより高い速度に加速するための時間によって測定され、試験の開始速度及び終了速度は試験を行うために使用したトラック（例えば試験レーンの長さ及び利用できるブレーキング空間）及び使用した試験乗り物に依存する。アイスブレーキング値は、乗り物を一定の出発速度から完全に停止させるブレーキング距離を測定することによって決定され、加速値の場合には出発速度は試験を行うために使用した試験トラックに依存した。異なるタイヤゴム組成物の比較の加速及びブレーキング試験のために、試験条件は試験及び対照タイヤについて同一であった。

【0051】ゴム組成物またはコンパウンドは、成分をいくつかの逐次ノンプロダクティブ（nonproductive）段階（硫黄及び関連する促進剤硬化剤並びに抗分解剤が無い）において約165℃の温度に混合し、その後105℃の温度へ、硬化剤及び抗分解剤が加えられる最終のプロダクティブ混合段階で混合することによって調製した。密閉式ゴムミキサー（バンバリー型）を使用した。

【0052】得られたゴムコンパウンドを次に押し出して、トレッドストリップを形成し、順にタイヤカーカス上に構築し、得られたアセンブリーを適切な成形型内で約160℃の温度で加硫してサイズ195/65R15

のタイヤを形成した。

#### 【0053】実施例I

対照ゴム組成物Aはシリカ強化ゴム組成物である。これは木材またはセルロース繊維またはセラミック球を含んでいない。この組成物は通常冬様タイヤトレッド組成物のために望ましいと考えられるショアA硬度および動的剛性（300%モジュラス）特性を有する。

【0054】対照ゴム組成物Bはシリカ及びシリカカップリング剤で強化された比較的低いTgのエラストマーから成り、これは対照ゴム組成物Aのものよりも低い硬度及び動的剛性値を有する。タイヤ（タイヤトレッド）のアイス性能を改善するためのそのような手段はここでそのような技術における当業者に周知であると考えられる。組成物Bはいかなる木材またはセルロース繊維またはセラミック球をも含まない。表1に示すデータから明らかに、組成物Bのトレッドのタイヤは組成物Aのトレッドのタイヤと比較してほぼ18%の氷上の加速の有意な加速の改善を与えた。しかし、組成物Bではアイスブレーキングにおいて何らの有意な改善も得られなかった。従って、ここで、氷上のタイヤ性能を改善するためのそのような古典的配合手段は、組成物Aと比較して組成物Bのトレッドによって示されるように、アイス加速を改善できるだけであり、アイスブレーキングを改善できない。

【0055】試験組成物C及びDは20phrのシリカの代わりに20phrの木材またはセルロース繊維を含めることによる組成物Bの修正を示す。組成物C及びDはまた、組成物Bに似たショアA硬度を維持するために追加の20phrのゴム加工油を含んでいた。表1のデータから、繊維を含むトレッド組成物（コンパウンドC及びD）が、繊維の無い組成物Bのトレッドのタイヤと比較してアイス加速及びブレーキングにおける有意な改善を与えることが明らかである。従って、ここで、木材またはセルロース繊維を、一部のシリカの代わりに含めることが、タイヤのアイスブレーキング性能を改善することが結論される。

【0056】組成物Eは、20phrのシリカの代わりに20phrの中空セラミック球を含めることによる組成物Bの修正である。セラミック球の使用が、セラミック球の無い対照Bに比較して組成物Eのアイス性能を改善することが明白である。

【0057】対照Bと比較して、コンパウンドC、D及びEのアイス性能試験結果から明らかに、トレッドゴム組成物中のシリカ充填剤の繊維または中空セラミック球による部分的置換がトレッドゴム組成物中にこれらの添加剤を含むタイヤの一般的なアイス性能を改善し、特に天然の氷上のブレーキングを改善する。

#### 【0058】

【表1】

表 1					
配合された組成物	A (対照)	B (対照)	C (実施例)	D (実施例)	E (実施例)
IBR-1 50/50 <sup>1</sup>	32	0	0	0	0
IBR-2 30/70 <sup>2</sup>	33	0	0	0	0
油増量 MV-BR <sup>4</sup>	0	48.1	48.1	48.1	48.1
油増量 シス-BR <sup>4</sup>	43.8	81.3	81.3	81.3	81.3
シリカ <sup>5</sup>	95	85	65	65	65
木材繊維 <sup>6</sup>	0	0	6	14	0
中空セラミック球 <sup>7</sup>	0	0	14	6	0
中空セラミック球 <sup>8</sup>	0	0	0	0	20
カップリング剤 <sup>9</sup>	15.2	10.2	10.2	10.2	10.2
PEG <sup>10</sup>	0	1	1	1	1
抗酸化剤	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ゴム加工油	42	25	45	45	25
脂肪酸	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
促進剤	3.9	4	4.5	4.5	3.4
*43.8phrの油増量 <sup>4</sup> Aは35phrの乾燥ゴム及び8.8phrの油に相当					
81.3phrの増量 <sup>4</sup> Aは65phrの乾燥ゴム及び16.3phrの油に相当					
加硫されたコンパウンド の特性	A (対照)	B (対照)	C (実施例)	D (実施例)	E (実施例)
モジュラス300%	5.7	5.7	4.6	4.5	4.7
70A硬度	58	53	52	49	51
動的剛性(-20℃)	9.2	4.7	2.9	2.4	3.7
氷上のグリップ性能	タイヤサイズ 195/65R15				
天然氷グリップ <sup>11</sup>		100	108.4	104.7	104
人口氷グリップ <sup>12</sup>	99.6	100	101.6	101.2	101
人口氷加速 <sup>13</sup>	82.1	100	102	103.9	103.3

1. IBR-1はイソブレンから誘導される約50%の単位を含み、そして約-45℃のT<sub>g</sub>を有するイソブレン/ブタジエンコポリマーゴムでザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーから入手した；
2. IBR-2はイソブレンから誘導される約30%の単位を含み、そして約-85℃のT<sub>g</sub>を有するイソブレン/ブタジエンコポリマーゴムでザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーから入手した；
3. 約53%のビニル含量及び約-55℃のT<sub>g</sub>を有する油で増量した中ビニルポリブタジエンゴムで、ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーからBUDENE（登録商標）1255として入手した；
4. 約95%のシス1, 4-含量及び約-98℃のT<sub>g</sub>を有するシス-1, 4-ポリブタジエンゴムで、ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーから入手した；このゴムは37.5phrのゴム加工油を含んでいた；
5. Rhone PoulencからZeosil 1165MPとして入手できるシリカ；
6. J. Rettenmaier & Sohne G

MBH & Co CompanyからのLignocel（登録商標）120は、いくらかのリグニン及び木材ポリオース（polyoses）を含むと考えられる天然の木材繊維であり、そして約40〜約120ミクロンの繊維長及び約10/1の平均アスペクト比を有すると理解される；

7. J. Rettenmaier & Sohne G MBH & Co CompanyからのArboce 1（登録商標）B400は、報告によると約95%〜99.5%の純度を有する高度に純粋なセルロース繊維であり、そして約900ミクロンの平均繊維長さ及び約45/1の平均アスペクト比を有すると理解される；

8. Filtec Ltd CompanyからのTecfil T85LDとしての、約65ミクロンの平均直径を有する中空セラミック球；

9. カップリング剤は、DegussaからX50Sとして商業的に入手できる、テトラスルフィドとN330カーボンブラックの50/50のブレンド（従って50%活性と考えられる）としてのビス-3-（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（50%活性）；



技術的にテトラスルフィドは、ポリスルフィド橋内に約3.5～約4個の結合硫黄原子の範囲の平均硫黄原子数を有する複合物または混合物としての有機シランポリスルフィドと考えられるが、該複合物または混合物は約2～約8個の結合硫黄原子の個々の有機シランポリスルフィドを含み得る；

10. Caldic companyからのBerox 4000としての、約55～61℃の軟化点範囲（間隔）及び約4000の分子量を有するポリ（エチレングリコール）。

#### 【0059】実施例ⅠⅠ

次の表2は、対照組成物F及び試験組成物Gを示す。対照組成物Fは試験組成物Gに含まれる特別の添加物質無しに示される。試験G組成物は、シリカのいくらかがセルロース及び木材繊維によって置換されたことを除き、対照F組成物に類似している。

【0060】木材繊維及びセルロース繊維は、注記した場合を除き、ゴム配合成分として、実施例Ⅰに使用したもの同一であった。

【0061】結果によって、セルロース及び木材繊維を一部のシリカ充填剤の代わりに含む（試験組成物G）タイヤのアイス性能の、繊維を含まない類似のシリカ強化ゴム組成物（対照F）に比較しての改善が確認された。

【0062】試験Ⅰの組成物におけるよりも、異なる組み合わせのエラストマー種並びにシリカ及び繊維の異なる濃度が使用されたことが分かる。このことは、アイス性能を高める物質の添加が実施例Ⅰのエラストマーブレンド並びに繊維及び充填剤レベルに限定されないという本発明の一面を支持する。

#### 【0063】

#### 【表2】

表2

コンパウンド組成物	F (対照)	G (実施例)
天然ゴム	50	50
油増量シス-BR*	62.5	62.5
シリカ	95	75
木材繊維	0	6.5
セルロース繊維	0	10
カップリング剤	15.2	15.2
抗分解剤	3.5	3.5
ワックス	1.5	1.5
ゴム加工油	35.3	48.3
硫黄	1.4	1.4
促進剤	3.6	3.5
脂肪酸	3	3
酸化亜鉛	2.5	2.5
*62.5 phrの油増量シス1, 4-ポリブタジエンゴムは、50 phrの乾燥ゴム及び12.5 phrの油に相当		
加硫したコンパウンドの特性	F (対照)	G (実施例)
モジュラス 300%	5.6	6.1
ショアA硬度	59.2	58.2
氷上でのタイヤ性能	タイヤサイズ 175/70R15	
天然の氷上での試験	F (対照)	G (実施例)
加速	100	103.9
ブレーキング	100	106.4

#### 実施例ⅠⅠⅠ

次の表3において、対照ゴム組成物Hは実施例Ⅰにおいて使用した対照組成物Bに類似している。

【0064】記載した試験ゴム組成物Ⅰ及びⅡは、少量の木材繊維またはセルロース繊維を少量の追加のカップ

リング剤に加えて使用したことを除き、対照ゴム組成物Hと同じ組成のものである。添加された繊維によってシリカは置換されなかった。また、追加のゴム加工油は加えなかったため、それによって対照組成物Hに比較して、より高いショアA硬度値を有するゴム組成物が生じ

た。

【0065】木材繊維及びセルロース繊維は、注記しない限り配合成分である、上の試験において使用したものである。

【0066】繊維を添加した試験ゴム組成物I及びJから成るトレッドのタイヤが、試験ゴム組成物Hのトレッドを有するタイヤと比較してアイス加速において非常に有意な改善を証明したことは容易に観察できる。

【0067】しかし、アイスブレーキングについては、木材繊維を含む試験組成物Kのトレッドを有するタイヤが性能においてわずかな低下を、そしてセルロース繊維を含む試験組成物Jが性能において有意な改善を、証明した。

【0068】

【表3】

表3

コンパウンド組成物	H (対照)	I (実施例)	J (実施例)
I BR-1 50/50	32	32	32
I BR-2 30/70	33	33	33
油増量シスBR	43.8	43.8	43.8
木材繊維	0	6	0
セルロース繊維	0	0	6
シリカ	85	85	85
カップリング剤	13.6	15	15
PEG	1	1	1
抗分解剤	2.5	2.5	2.5
ワックス	2.5	2.5	2.5
ゴム加工油	41.3	41.3	41.3
硫黄	1.4	1.4	1.4
促進剤	4.1	4.1	4.1
脂肪酸	3	3	3
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
*43.8 phrの油増量ゴムは、35phrの乾燥ゴム及び8.8 phrの油に相当			
コンパウンドの特性	H	I	J
モジュラス 300%	6.4	6.6	6.9
ショア 硬度	56.8	61.3	62.5
-20℃での動的剛性	8.5	11.4	10.6
氷上でのタイヤ性能	タイヤサイズ 195/65R15		
人工氷加速	100	117.8	125.5
人工氷ブレーキング	100	97.8	107.6

ある代表的な態様と詳細を本発明を示す目的のために示してきたが、種々の変更及び修正が本発明の精神または

範囲から逸脱することなくその中で行われ得ることは本技術における当業者にとって明らかである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08K 7/22

C08L 9/00

//(C08L 9/00

1:00

識別記号

FI

C08K 7/22

C08L 9/00

97:02)

(71)出願人 590002976  
1144 East Market Street,  
Akron, Ohio 44316-  
0001, U. S. A.

(72)発明者 ジョルジョ・アゴスティーニ  
ルクセンブルク大公国エルー7733 コルマ  
ーベルク, リュー・ドゥ・ルクセンブル  
ク 7

(72)発明者 フィロメノ・ジャンナロ・コルヴァセ  
ルクセンブルク大公国エルー9167 メルト  
ジグ, リュー・ヴェヒェン 14ア

(72)発明者 ジェイムズ・オーラル・ハント  
アメリカ合衆国オハイオ州44303, アクロ  
ン, ベリユー・ウッド・ドライブ 837

(72)発明者 オリヴィエ・ルイ  
ベルギー王国ベール6700 フラッサム／アル  
ロン, リュー・デュ・ヴァロン 60